

# 無機材研ニュース

第147号

平成6年9月

## サブテラパスカル領域における材料研究をめざして

超高压カステーション総合研究官 山岡 信夫

### 1. はじめに

平成5年度より、中核的研究拠点（センター・オブ・エクセレンス、COEと略称）育成プロジェクトが科学技術庁振興調整費によりスタートした。これは公的研究機関を選定し、その特定の研究領域を世界の指導的研究組織に育て上げようとするものである。平成5年度は当研究所を含めて3研究機関が選ばれた。

同プロジェクト遂行に当たって、当研究所は、「超常環境を利用した先端材料研究」をテーマとし、長年にわたって研究を続けてきた「超高压力」、「超高温」、「超微細構造解析」の3つの研究領域をCOE化対象領域に設定した。また、3領域のなかでも特に「超高压力」は振興調整費充当領域に指定され、「サブテラパスカル超高压力発生技術の開発と新高密度物質の合成」に関する研究課題を5カ年計画で遂行することになった。1テラパスカル（TPa）はほぼ1千万気圧の圧力なので、サブテラパスカル領域とは百万気圧（0.1TPa=100GPa）から千万気圧に相当する超高压領域ということになる。本計画は、このような百万気圧領域の発生技術を開発し、それを用いて新高密度物質の探索・合成・材料化研究を行おうとするものである。（尚、圧力単位は正式にはパスカル（Pa）が使用されるが、生活実感から離れているので、本文では主に気圧を用いた。）

超高压発生技術は近年急速な進展を見せ、百万気圧領域も実験に利用できるようになった。超高压カステーションでは、1977年に発足以来、超高压力発生技術の開発とそれを用いた材料研究を行い、着実に実績を上げてきた。本計画は、それを更に発展させるものである。プロジェクトは始まったばかりであるが、その概要を述べる。

### 2. サブテラパスカル領域の材料研究

1気圧の圧力は、1cm<sup>2</sup>当たり約1kg重の力であるから、

百万気圧では物体は1cm<sup>2</sup>当たり千トンもの力を受けることになる。このような超高压下では、通常環境では非圧縮性と考えられている固体物質も相当程度圧縮される。圧縮量は物質によって異なるが、イオン結晶や分子性結晶では数10%、アルカリ金属に至っては80%以上も体積が減少する。固体物質が超高压下で大きな圧縮を受けるとその化学結合状態が変化し、全く新しい物質が生成する。その典型的な例を炭素の黒鉛→ダイヤモンド転移に見ることができる。即ち、常圧下では、3配位の炭素原子で構成された、層状構造をもつ軟らかい黒鉛が安定であるが、超高压下では炭素原子は4配位結合に変化し、体積は約半分に圧縮され、自然界で最も硬い物質であるダイヤモンドにドラスチックに転移する。

超高压下では体積減少に伴って、原子間距離も減少する。一般に化学結合力は原子間距離に反比例するから、強固な化学結合をもった新高密度物質が生成されることになる。また、超高压下では以下に述べるような現象が発現する。これらはいずれも常圧では存在しない新状態であり、従って、超高压下の材料研究は、これら超高压下でのみ見られる現象を新物質の探索や合成に利用することと言える。

超高压下の現象として、以下の5例を挙げることができる。また、これ以外にも、今後更に新しい現象が見つかる可能性がある。(1)金属化：超高压下では、Si、Ge、Se、Te、Xe等ほとんどすべての非金属単体は金属化する。ダイヤモンドですら、千万気圧以上の超高压下でいずれ金属相に転移すると考えられている。(2)非晶質化：ある種の結晶質物質を一定温度（室温で実験される場合が多い）で加圧していくとある圧力で非晶質状態になる。SiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、AlPO<sub>4</sub>など多くのイオン性結晶で観察されている。(3)分子解離：一般に多原子分子結晶では、分子間結合は分子内結合に比べてはるかに弱い。そのため、こ

のような結晶を圧縮すると、分子間距離が選択的に圧縮され、ついには分子内結合距離にまで減少し、分子性が消滅する。ヨウ素 ( $I_2$ ) や臭素 ( $Br_2$ ) で観察されているが、酸素や窒素、水素などでも同様な現象が起きると考えられる。(4)電子転移：アルカリ金属やアルカリ土類金属など典型金属は超高压下で大きな圧縮を受け、結合に関与する最外殻電子の転移が生じる。例えば、セシウム (Cs) は超高压下で  $6s \rightarrow 5d$  の電子転移が生じ、遷移金属的になる。(5)高压液体：高压相が融解してできる液相は高压相の構造を反映し、常圧の液相とは構造が異なるとされる。Bi、Cs、Te等で知られている。

本プロジェクトでは、以上のような現象の発現を期待して超高压下の物質探索・合成研究を行うことになる。研究すべき物質系は、プロジェクトに参加する研究者の興味に応じて、単体元素から酸化物、硫化物、窒化物、炭化物、ほう化物等広範囲にわたって行い特に制限は設けない。ただ、メインテーマとしては、図1に示すようにB-C-N系化合物を考えている。この系は、超高压力ステーションが長年研究してきたダイヤモンド (C) や

立方晶窒化ホウ素 (cBN) をエンドメンバーとしてもつとともに、C-BN間やC-B間には常圧下で黒鉛構造をとる化合物がいくつか知られており、それらの高压転移も興味ある問題である。また、計算ではダイヤモンドを凌ぐ硬さをもつと期待される窒化炭素も含まれる。このように、この系は新材料として期待できるものが多い。

### 3. サブテラパスカル発生装置の開発

サブテラパスカル領域の材料研究を進めるには、その道具となるサブテラパスカル領域の超高压力発生装置を開発しなければならない。新物質探索が課題なので、高温も同時に発生する必要がある。そこで、本計画ではサブテラパスカル領域の超高压と数千度の高温が同時に発生可能な超高压高温装置を、静的および動的の両面から開発することになっている。

即ち、静的超高压発生システムとしては、DAC (ダイヤモンド・アンビル・セル)/レーザー超高压高温発生装置を導入し、サブテラパスカル領域の超高压、数千度の高温を同時に発生できる技術を開発する。動的超高压発生システムとしては、2段式軽ガス銃型衝撃圧縮装置と

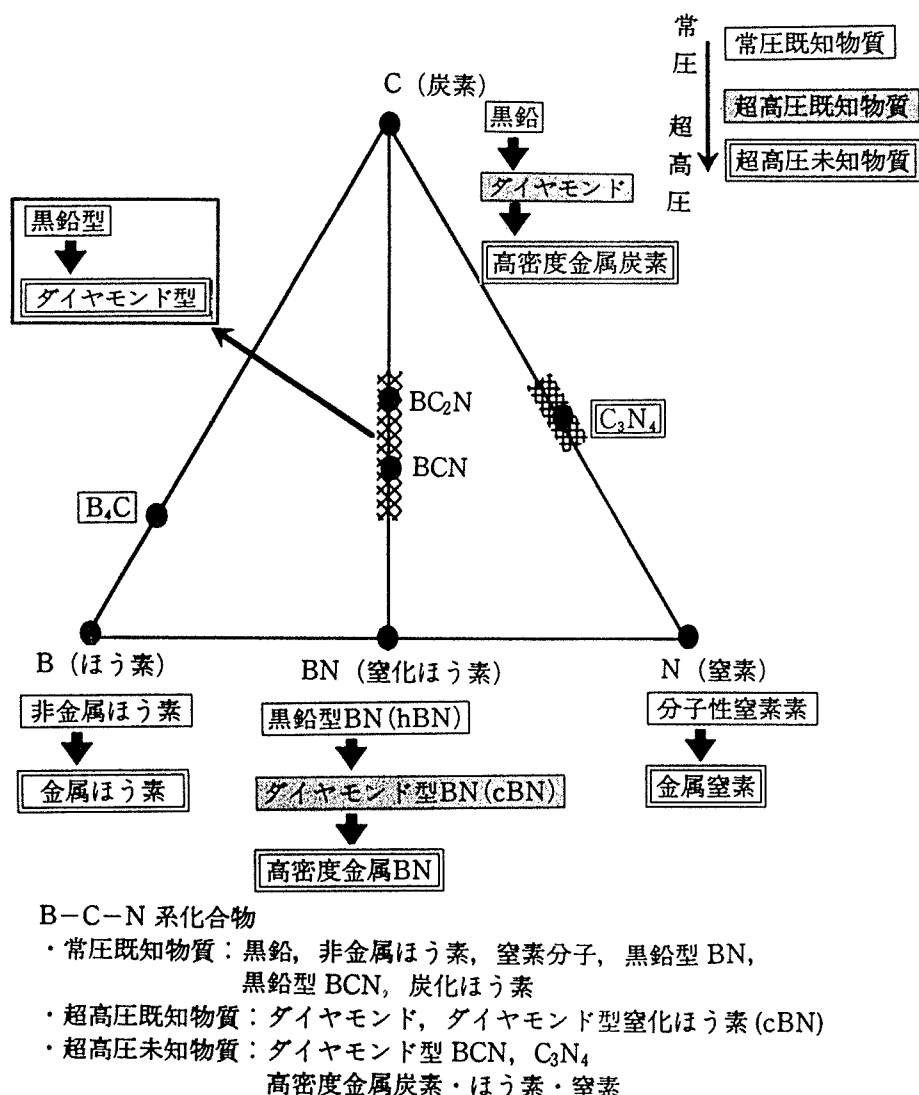


図1 期待される未知の新高密度物質 (B-C-N系を例にとれば)

レーザー・プラズマ衝撃圧縮装置を導入し、サブテラパスカルからテラパスカル領域の動的超高压を発生できる技術を開発する計画である。DAC/レーザー装置と2段式軽ガス銃装置は前年度末に導入され、現在、装置の立ち上げを行っているところである。

DAC装置は、1/4～1/2カラットの単結晶ダイヤモンドをアンビル材とし、上下のダイヤモンドアンビルで試料を圧縮加圧する装置である。加圧空間は径～100 $\mu\text{m}$ 、厚み～50 $\mu\text{m}$ と非常に小さいが、百万気圧以上の超高压を発生させることができ、且つ、ダイヤモンドが光やX線に透明なことから、超高压下の物質をその場観察することができる。超高压力ステーションでは発足以来、DAC装置の開発研究を行い、現在では室温下、百万気圧領域の非常に精度の良い粉末X線回析データを採集することができる。本研究のDAC/レーザー装置は、DACで加圧中の試料に強力な赤外線レーザーを照射し加熱も行おうとするものである。レーザーはYLF（イットリウム・リチウム・フルオライド）レーザー（波長：1.05 $\mu\text{m}$ ）とCO<sub>2</sub>レーザー（波長：10.6 $\mu\text{m}$ ）である。発生圧力は世界最高レベルの、室温下では500万気圧を、レーザー加熱時は200万気圧を目標とする。

圧力発生にとって、アンビルに使用するダイヤモンドの品質、形状、大きさ等は非常に重要である。ダイヤモンド中にごくわずかの欠陥や歪みがあってもサブテラパスカル領域の圧力発生は困難となる。そこでアンビルに使用するダイヤモンドの厳密なキャラクタリゼーションが不可欠となる。他の高压装置と同様、アンビルの形状や寸法も加圧時の応力集中を避けるという観点で重要である。同様の観点から、ガスケットや背面支持体の材質、形状等も重要である。サブテラパスカルの圧力発生には、このような技術要素の最適化を行っていく必要がある。また、レーザー加熱を行う場合、試料とダイヤモンドアンビル間の断熱が重要な問題となり、このため断熱性の圧力媒体の充填とともに、上下アンビル間距離をできるだけ長くするための技術開発が不可欠となる。

衝撃圧縮装置は、超高速で飛翔体を試料にぶつけ、瞬間的であるが超高压高温を発生させる装置である。当研究所は、1985年に一段式火薬銃衝撃装置を導入し、衝撃合成研究を行ってきた。この装置は、火薬の燃焼ガスにより重量40から100グラムの飛翔体を最高秒速2 kmで飛ばし、約50万気圧の衝撃圧を試料に与えることができる。今回、更に2段式軽ガス銃衝撃装置を導入した。これは火薬を燃焼して軽ガス（水素またはヘリウム）が充填さ

れた圧縮管中にピストンを飛ばして軽ガスを圧縮し、この圧縮ガスで重量10から25グラムの飛翔体を最高秒速7 kmで飛ばし約300万気圧の衝撃圧を発生させるものである。更に、本計画の後半にレーザー・プラズマ衝撃圧縮装置の導入を計画している。これは物体に高出力レーザーを照射して瞬間的にプラズマを発生させ、そのエネルギーで飛翔体を超高速で飛ばし微小領域ではあるが1テラパスカル（1,000万気圧）以上の衝撃圧を発生させるという最近開発された技術である。尚、衝撃圧縮装置で材料研究を行うには、圧力・温度の計測制御技術、試料充填・回収技術、その場観察技術等多くの技術的課題を解決していかなければならない。

#### 4. 超高压物質の材料化研究

以上述べたように、本研究は基本的に基礎研究であるが、材料化への視点を持つことも重要と考える。その意味で、DAC/レーザー装置や衝撃圧縮装置で探索・合成された新高密度物質を、実用材料として評価することは重要である。また、既知の超高压物質についても、新材料としての性質や機能の改善あるいは発見を行うことも重要である。現在までに数多くの物質が超高压下で合成されているが、ダイヤモンドやcBN以外、材料として実用化されていない。両物質にしても、まだ多くの問題が残されている。

例えば、ダイヤモンド合成では以下のような重要な問題が残されている。

① 天然ダイヤモンド成因の実験的証明：天然ダイヤモンドは珪酸塩/流体系溶媒中で数万気圧、1200～1400°C程度の圧力、温度条件で結晶化されたとされている。この条件でのダイヤモンド合成はまだ成功していない。

② 天然にはバラスという透光性で緻密なダイヤモンド多結晶体が存在するが、合成では多くの焼結助剤を含む不透明多結晶しか得られない。助剤を含まない高純度透光性高緻密ダイヤモンド焼結体が得られれば超高硬度高韌性材料として例えば高硬度セラミックス材料の切削工具としての利用が考えられる。

③ その他、例えば窒素を%オーダーで含むダイヤモンドの合成、n型半導体ダイヤモンドの合成など。

このような材料化研究を行うためには、大容量空間をもつ超高压合成装置が必要になる。当研究所では従来リベルト型超高压装置の開発研究を行い、これを用いダイヤモンドやcBNの材料合成研究を行ってきた。⓪画でも大容量超高压力装置の開発を積極的に行い、⓪化研究に利用するつもりである。

# 酸化物超電導体の高圧合成

第11研究グループ主任研究官 室町 英治

## 1. はじめに

酸化物高温超電導体の研究が開始されて約8年が経過した。この間に発見された超電導体は数十を数え、130Kを越えるような超電導臨界温度( $T_c$ )が達成されている。しかし、世界中の研究者の必死の努力にもかかわらず(あるいはそうした努力の結果と言うべきか)新しい超電導体の探索は年々困難の度を深めている。探索実験に関わっている多くの研究者は、一種の閉塞感を感じているのではなかろうか。こうした現状の突破口になると期待されているのが本解説のテーマ、「高圧合成」である。ここ数年の動向を見ると、高圧合成、高酸素圧合成、MBE法、ソフトケミストリー等、通常の固相合成とは異なる手法の有効性が指摘されており、その中でも特に高圧合成の果たす役割が大きいと考えられている。

酸化物超電導体の合成に高圧が有効なのは何故だろうか。この答は思ったほど簡単ではない。もし非常にナイーブな解答で満足できるなら、「酸化物超電導体はすべてペロブスカイト関連構造を有している。ペロブスカイト構造は原子が最密充填しており高圧安定型である。従って、高圧下ではより多様な超電導相が安定化される。」という説明が一応は可能であろう。しかしこれが単純すぎることは言うまでもない。ペロブスカイト関連構造というくりが成立するのは酸素原子を無視した金属原子の配列についてだけであり、超電導体の構造一般が高圧安定型であるという確固たる根拠はない。

超電導体の高圧合成は未だ未熟な幼年期の段階にあり、先の重要な問いに答えられるほど成熟していないのかも知れない。実証的研究の積み重ね、それが子供を大人に成長させる唯一の方法である。ここでは実証的研究の一端として、筆者らのグループの最近の研究から二つの物質系を解説する。1つは一連の炭酸塩型超電導体であり、現在までに5種類の新超電導相が合成されている。2つめにはガリウムを含む超電導体を取り上げる。これらはいずれも高圧下でのみ合成可能な物質であり、高圧合成の有効性が実感できると思われる。

## 2. 炭酸塩型超電導体

現在までに多くの炭酸塩型超電導体( $\text{CO}_3$ 基を含む超電導体)が常圧下で合成されているが、高圧下ではより多様なしかも $T_c$ の高い物質群が安定に存在することが明らかになりつつある。図1に示すのは5GPa(5万気圧)という高圧力下で合成されたホモログスな化合物群、 $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ の結晶構造である。(以下でこの化学式は $(\text{Cu}, \text{C})$ 、Ba、Ca、Cuの比を取って $12(n-1)n$ 、または $(\text{Cu}, \text{C})$ という混合原子を含むこと

をあらわに示すために $(\text{Cu}, \text{C})-12(n-1)n$ と表記する。)現在のところ、 $n=3, 4$ の場合についてはほぼ単相試料が得られており、図にはこれらの構造を示してある。構造は見かけよりも簡単で、2枚のBaO面と $(\text{Cu}, \text{C})\text{O}$ 面からなるブロックの間に、 $(n-1)$ 枚のCa面と $n$ 枚の $\text{CuO}_2$ 面が積み重なっている。酸化物超電導体に詳しい読者であれば、この構造がタリウムや水銀系の超電導体、 $\text{Tl}(\text{Hg})-12(n-1)n$ で $\text{Tl}(\text{Hg})$ 原子を混合原子 $(\text{Cu}, \text{C})$ で置換したものに相当することがわかるであろう。ただし、 $(\text{Cu}, \text{C})-12(n-1)n$ で特徴的なことは、 $(\text{Cu}, \text{C})$ 面においてCuとCが規則的に並んでいることである。すなわち $\text{Tl}(\text{Hg})$ 系と同等な正方格子、 $a, b, c$ を取ったとき、 $a$ 軸方向に $-\text{Cu}-\text{C}-\text{Cu}-\text{C}-$ という並びが見られ、その上下の面ではフェイズが変わって、 $-\text{C}-\text{Cu}-\text{C}-\text{Cu}-$ と配列している。この結果、 $a_s=2a, b_s=b, c_s=2c$ という超構造が実現している。

$n=3, 4$ のどちらも超電導転移を示す。 $T_c$ は $(\text{Cu}, \text{C})-1223$ が67K、 $1234$ が117Kである。この117Kという値は現在までに知られている炭酸塩型超電導体の中で最高の値である。また両者について磁場下での超電導臨界電流( $J_c$ )が測定されており、水銀系を凌ぐような特性を示すことが明らかになっている。

図2にはやはり高圧下で合成された、別系統の炭酸塩型超電導体の構造を示す。この系列は $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_2\text{Ba}_3\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+5}$  [ $(\text{Cu}, \text{C})-23(n-1)n$ ]と表され、現在のところ、 $n=3, 4, 5$ の物質がバルクとして得られている。先の $12(n-1)n$ と異なるのは3枚のBaO面と2枚の $(\text{Cu}, \text{C})\text{O}$ 面が積み重なってブロック層を形成していることである。 $12(n-1)n$ では $\text{CO}_3$ 基が単独で存在したのに対して、 $23(n-1)n$ では $\text{C}_2\text{O}_5$ というグループができています。 $(\text{Cu}, \text{C})$ 面のCuとCはやはり規則的に配列しており、配列の仕方によって(図2を参照)、 $a_s=2a, b_s=b, c_s=2c$ (2323の場合)及び、 $a_s=2a, b_s=b, c_s=c$ (2334、2345)の2種類の超構造が観測されている。 $23(n-1)n$ 系列も高い温度で超電導転移を示す。 $T_c$ は91K(2323)、113K(2334)、約110K(2345)であった。

$12(n-1)n$ 系列は $\text{Tl}(\text{Hg})$ 系とよく似た構造を持っていた。しかし、 $23(n-1)n$ 系列では3枚のBaO面がブロック層に含まれており、今までの超電導体に見られない特徴的な構造が実現している。Baイオンは化学的に極めて活性であり、このようなブロック層は一見して不安定に見える。これを安定化しているのは炭酸基である。図2からわかるように、 $23(n-1)n$ 構造ではすべてのBa原子は1個もしくは2個の炭酸基に結合している。活

性な酸化物BaOが炭酸化されることにより著しく安定になることを思い起こせば、 $23(n-1)n$ 構造を安定化させる主要因が炭酸基にあることが理解できる。

$12(n-1)n$ と $23(n-1)n$ 系列を併せて、 $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_m \text{Ba}_{m+1}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2m+2n+1} [(\text{Cu}, \text{C}) - m(m+1)(n-1)n]$ と表すことができる。ここで $m=1$ が $12(n-1)n$ に $m=2$ が $23(n-1)n$ 系列に対応する。現段階でバルクとして得られているのは $m=1, 2$ だけであるが、電子顕微鏡のレベルでは $m>2$ の系列が頻繁に観察される。このこ

とは高圧合成条件を工夫すれば、 $m>2$ の物質群がバルクとして合成できることを示唆している。それぞれの $m$ について複数の $n$ が対応するため、全体として非常に大きなホモログス化合物群が想定できる。 $m, n$ と超電導特性の関連を系統的に検討することは超電導メカニズムの解明という観点からも意味があり、 $m>2$ の物質群の合成は今後の重要な課題である。

### 3. Gaを含む超電導体

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は液体窒素温度以上の $T_c$ を持つ初めての

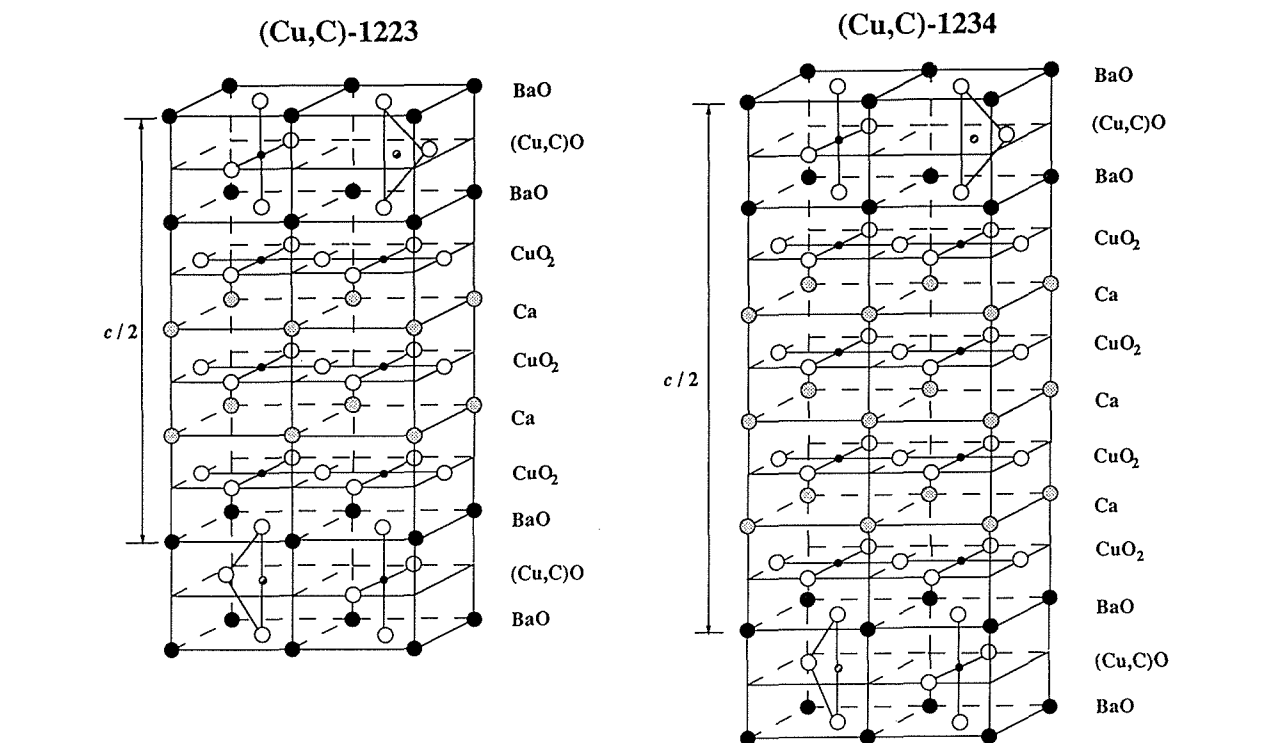


図1 (Cu, C)- $12(n-1)n$ 相の結晶構造

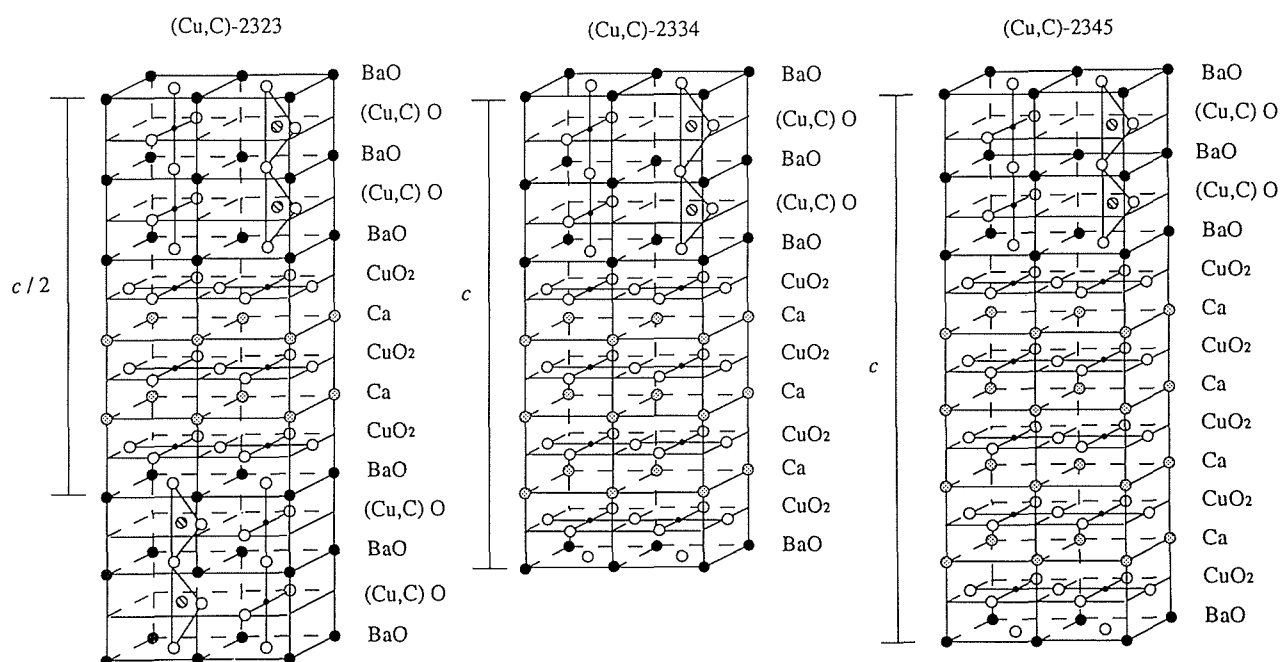


図2 (Cu, C)- $23(n-1)n$ 相の結晶構造



超電導体であり、123型超電導体という名前で知られている。この物質の3つのCu原子の内、2つは5配位の席を占め、残りの1つは平面4配位席(Cu1)を占める。123超電導体のBaをSrで完全に置換した相、YSr<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>は高压下でのみ合成可能であるが、Cu1席を一部他の金属で置換した系、YSr<sub>2</sub>(Cu, M)Cu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は常圧でも安定に存在する。特にMがGa、Al、Fe、Co等の場合は、Cu1席を完全に置換することが可能で、その結果得られるYSr<sub>2</sub>MCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は1212相と呼ばれている。この解説では、他の超電導体との統一を図って、元素の順番をMSr<sub>2</sub>YCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>と入れ替えM-1212と表すことにする。

YをベースにしたGa-1212相、GaSr<sub>2</sub>YCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は超電導体ではないが、Yを一部Caで置換してホールを導入するとT<sub>c</sub>=40Kの超電導が発現する。しかし、常圧下の反応ではGaSr<sub>2</sub>Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>でx=0.3程度に固溶限界があつて、良質な超電導試料を得ることは非常に難しい。ところが高压下では、x=1.0まで固溶範囲が広がりYを含まない1212相、GaSr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>が合成できる。この相の酸素量を7と仮定すると銅の平均価数は+2.5であり、常圧安定相では考えられないような多量のホールが導入されていることになる。この物質自体は超電導体ではないと思われるが、高压合成の有効性を示す例として重要である。

高压下ではYを含まないGa-1212相だけでなく、これに関連する高次構造が安定化される。すなわち炭酸塩型超電導体と同様に、GaSr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+3</sub> [Ga-12(n-1)n] というホモログスな化合物群が合成できるのである。現在までにn=2、3、4の物質がバルクとして得られている。ここでn=2がGa-1212に対応する。図3にGa-1212の結晶構造の概略を示す。Ga原子は四面体位置を占め、GaO<sub>4</sub>のチェーンが結晶中を走っている。GaO面の原子配列によってこれらの構造は正方晶ではなく、斜方晶に属する。(斜方格子はTl(Hg)系と同様な正方格子、a、b、cに対して、a<sub>0</sub>~√2a、b<sub>0</sub>~√2b、c<sub>0</sub>~2cという関係を持っている。)このような細かな違いを無視すれば、本系列はTl(Hg)-12(n-1)nと同型であると言って差し支えない。

Ga-1223、Ga-1234は両者とも超電導を示す。T<sub>c</sub>は1223が70K、1234が107Kである。高压合成の適用がまたも100Kを越える超電導体の発見につながったのである。

#### 4. おわりに

高压合成装置はパンドラの箱である。そこでは常圧合成の常識は必ずしも通用しない。ありとあらゆる奇妙な結果や有象無象、訳のわからぬ物質が飛び出して来て、收拾がつかなくなることもままある。しかし、希望だけ

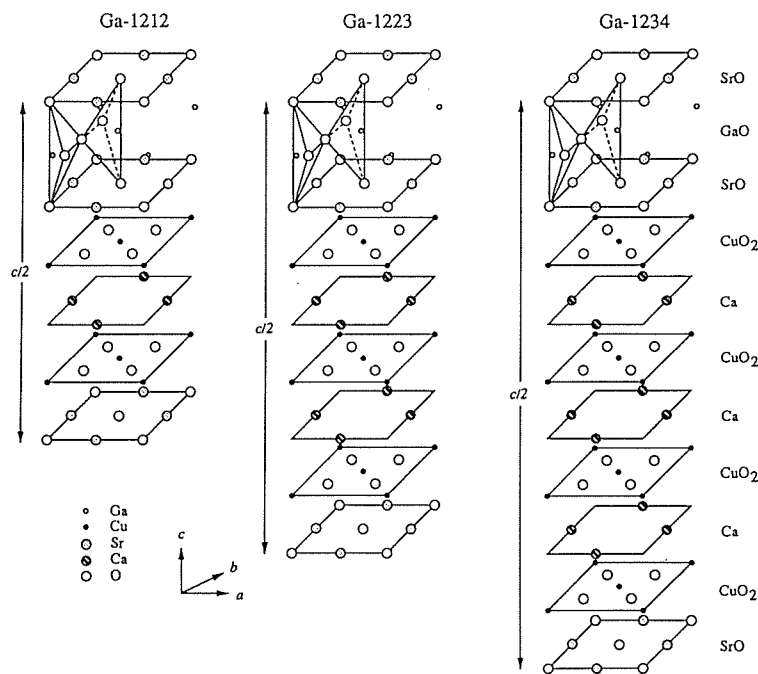


図3 Ga-12(n-1)n相の結晶構造

はいつもある。

本解説は主として無機材研、川嶋哲也、松井良夫、小須田幸助、及びソニー中研、磯部雅朗(無機材研研究生)の各氏との共同研究を筆者の責任でまとめたものである。紙面の都合からいくつかの重要なポイントを割愛せざるを得なかった。興味のある読者は参考文献にあげ

た原論文を参照していただきたい。最後に高压実験の実施にあたって無機材研超高压ステーションの方々、特に山岡信夫、赤石實、中野智志の各氏には物心両面で多大なる支援を受けた。ここに記して謝意を表したい。

## 参考文献

### 炭酸塩型超電導体

T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi "New oxycarbonate superconductors  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$  ( $n=3, 4$ ) prepared at highpressure" Physica C 224, 69 (1994).

T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi "A new series of oxycarbonate superconductors  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_2\text{Ba}_3\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+5}$  ( $n=4, 5$ ) prepared at high pressure" Physica C 227, 95 (1994).

T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi "A new oxycarbonate superconductor  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_2\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{11}$  ( $T_c=91\text{K}$ ) prepared at high pressure" Physica C, submitted.

H. Kumakura, K. Togano, T. Kawashima and E. Takayama-Muromachi

"Critical current densities and irreversibility lines of new oxycarbonate superconductors  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$  ( $n=3, 4$ )" Physica C 226, 222 (1994).

### Ga系超電導体

M. Isobe, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi "High-pressure synthesis of  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{GaCu}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ )" Physica C 222, 310 (1994).

E. Takayama-Muromachi and M. Isobe "A New Series of High  $T_c$  Superconductors,  $\text{GaSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$  ( $n=3$ ;  $T_c=70\text{K}$ ,  $n=4$ ;  $T_c=107\text{K}$ ) prepared at high pressure" Jpn. J. Appl. Phys., submitted.

## 外部発表

### 投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
3316	Cu Ion Disordering in High Ionic Conductor $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$	川路 均・阿竹 徹 菅野 了次・泉 富士夫 山本 治	Proceedings of the 5th International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research Neutrons as Microscope Probes 361, 1993
3317	Comparative Study of Defect Structures in Lithium Niobate with Different Compositions	井伊 伸夫・北村 健二 泉 富士夫 ジョイス山本 林 武志・浅野 肇 木村 茂行	Journal of Solid State Chemistry 101, 340, 1992
3318	High pressure synthesis of semiconducting Be-doped polycrystalline cubic boron nitride and its electrical properties	谷口 尚・田中 順三 三島 修・大沢 俊一 山岡 信夫	Applied Physics Letters 62, 6, 576, 1993
3319	High Resolution X-Ray Study on Anomalous Diffraction Peak Shift in Dimerized Langmuir-Blodgett Superlattice Films	野上 由夫・小笠原一禎 竹内 繁樹・石黒 武彦 中島 哲夫・大隈 一政 清水川 豊	Journal of the Physical Society of Japan 62, 9, 3114~3126, 1993
3320	炭素—その多様性と新しい発展	関根 利守	トライボロジスト 38, 12, 1041, 1993
3321	$\text{C}_2$ 結晶は本当に汚いのか？	宮沢 靖人・羽田 肇	日本結晶成長学会誌 20, 4, 385, 1993
3322	Structure Refinement of the Incommensurate Composite Crystal $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ Through the Rietveld Analysis Process	小野田みつ子・佐伯 昌宣 山本 昭二・加藤 克夫	Acta Crystallographica B49, 929~936, 1993
3323	Superconducting Structural and thermochemical properties of $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ prepared by $\text{KMnO}_4$ oxidation	室町 英治 A. Navrotsky	Physica C 218, 164~174, 1993
3324	構造用セラミックスの高信頼性化	三友 護	先端技術ハイライト 124, 4, 1994
3325	A Newly Developed 300KV Field-Emission Analytical Transmission Electron Microscope	板東 義雄・北見 喜三 富田 健・本田 敏和 石田 征久	Japanese Journal of Applied Physics 32, Part 2 No. 11B, L1704~L1706, 1993

## メ モ

### 研究会

7月22日、第12回無機／有機複合体研究会が「地球表層物質について」の議題で開催された。

8月1日、第47回結合状態研究会が「窒ホウ化物の超伝導について」の演題で開催された。

### 外国人の来所

1. 来 訪 日 平成6年7月14日

来訪者名 薄 栄志 他5名

中国 科学技術交流センター主任技官

2. 来 訪 日 平成6年7月19日

来訪者名 Dr. Alberto Nestor Scian他7名(JICA  
研修員)

アルゼンチン ラ・プラタ国立大学

3. 来 訪 日 平成6年8月1日

来訪者名 Dr. Janos Hartai他2名

ハンガリー ミッシュコルツ大学教授

#### 人事異動

三島 修(超高圧カステーション主任研究官)

研究開発局総合研究課材料開発推進室専門職に併任する。

(以上平成6年7月1日付)

羽田 肇(第1研究グループ主任研究官)

研究開発局総合研究課材料開発推進室専門職の併任を解除する。

(以上平成6年7月8日付)

#### 海外出張

第14研究グループ総合研究官千葉利信は、「第10回陽電子消滅国際会議に出席・発表」のため平成6年5月23日から平成6年5月31日まで中華人民共和国へ出張した。

第10研究グループ総合研究官田中順三は、「第2回インテリジェント材料国際会議企画実行委員会に参加」のため平成6年6月3日から平成6年6月8日までアメリカ合衆国へ出張した。

第7研究グループ主任研究官和田芳樹は、「第2回インテリジェント材料に関する国際会議に出席・発表」のため平成6年6月4日から平成6年6月10日までアメリカ合衆国へ出張した。

第7研究グループ総合研究官三橋武文は、「第3回日中熱測定シンポジウムに出席・発表」のため平成6年6月4日から平成6年6月11日まで中華人民共和国へ出張した。

所長藤木良規は、「講演及び中国におけるセラミックス材料の動向調査」のため平成6年6月4日から平成6年6月13日まで中華人民共和国へ出張した。

未知物質探索センター主任研究官小玉博志は、「ヨーロッパとカナダにおけるイオン交換体研究及びセラミックス研究に関する現状調査及び研究討論」のため平成6年6月12日から平成6年7月16日まで連合王国、イタリア共和国、フランス共和国及びカナダへ出張した。

第2研究グループ総合研究官石井紀彦は、「韓国新素材特性評価センタープロジェクトに関する協議」のため平成6年6月20日から平成6年6月24日まで大韓民国へ出張した。

張した。

第11研究グループ主任研究官室町英治は、「[超電導国際会議] 出席・講演[第8回材料及び技術に関する国際会議] 及び[第4回高温超電導国際会議] 出席・発表及び研究所訪問」のため平成6年6月28日から平成6年7月14日までアメリカ合衆国、イタリア共和国及びフランス共和国へ出張した。

第1研究グループ主任研究官羽田肇は、「平成6年度マレーシア国第三国研修[セラミックス解析計測化] 事前調査」のため平成6年6月29日から平成6年7月8日までマレーシアへ出張した。

第2研究グループ主任研究官和田弘昭は、「第11回遷移金属元素個体化合物国際会議参加・発表」のため平成6年7月3日から平成6年7月11日までポーランド人民共和国へ出張した。

第4研究グループ主任研究官泉富士夫は、「第4回超電導物質と機構、高温超電導国際会議に出席・発表及び大学訪問」のため平成6年7月3日から平成6年7月14日までフランス共和国及びスイス連邦へ出張した。

先端機能性材料研究センター主任研究官神田久生は、「ダイヤモンドコンファレンス1994に出席・発表」のため平成6年7月9日から平成6年7月14日まで連合王国へ出張した。

特別研究官堀内繁雄は、「第13回国際電子顕微鏡学会議出席・講演」のため平成6年7月15日から平成6年7月24日までフランス共和国へ出張した。

第3研究グループ主任研究官板東義雄は、「第13回国際電子顕微鏡学会議に出席・発表」のため平成6年7月15日から平成6年7月24日までフランス共和国へ出張した。

第4研究グループ主任研究官松井良夫は、「第13回国際電子顕微鏡学会議に出席・発表」のため平成6年7月17日から平成6年7月24日までフランス共和国へ出張した。

第12研究グループ主任研究官左右田龍太郎は、「粒子一分子相互作用に関するゴードン会議及び第10回イオン表面非弾性衝突国際ワークショップ出席・発表」のため平成6年7月30日から平成6年8月15日までアメリカ合衆国へ出張した。

第11研究グループ主任研究官菅家康は、「斜方晶ペロブスカイトの熱測定に関する研究」のため平成6年7月31日から平成7年7月30日までアメリカ合衆国へ出張した。

発 行 日 平成6年9月1日第147号

編集・発行 科学技術庁無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番

電 話 0298-51-3351

FAX 0298-52-7449